

УДК 532.783:548.3

С. А. Сырбу¹, М. С. Федоров¹, В. В. Новиков¹, М. Р. Киселев², И. И. Краснюк (мл.)³

**ВЛИЯНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКИХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
НА МЕЗОМОРФНЫЕ И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ
СО СМЕКТИЧЕСКИМ ТИПОМ МЕЗОФАЗЫ**

¹Ивановский государственный университет,

ул. Ермака, 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: syrbye@yandex.ru

²Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, 119991 Москва, Россия.

³Первый Московский государственный медицинский университет им. И. М. Сеченова
ул. Большая Пироговская, д. 2, стр. 4, 119435 Москва, Россия.

Методами поляризационной термомикроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы мезоморфные свойства систем: 4-н-гептилоксибензойная кислота – 4-н-гептилокси-4'-цианобифенил, 4-н-октилоксибензойная кислота – 4-н-октилокси-4'-цианобифенил. Методом политермической дилатометрии изучены объемные свойства систем. Проведен сравнительный анализ температурных и концентрационных зависимостей объемных свойств систем. В области существования нематической фазы обнаружены две субфазы, отличающиеся мезоморфными и объемными свойствами. В нематических субфазах системы 4-н-гептилоксибензойная кислота – 4-н-гептилокси-4'-цианобифенил при некоторых составах обнаружены отрицательные значения коэффициентов термического расширения.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, водородная связь, мезоморфные свойства, объемные свойства, поляризационная термомикроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, политермическая дилатометрия, фазовая диаграмма, нематические субфазы, смектические фазы.

DOI: 10.18083/LCAppl.2019.4.38

S. A. Syrbu¹, M. S. Fedorov¹, V. V. Novikov¹, M. R. Kiselev², I. I. Krasnyuk (Jr.)³

**INFLUENCE OF SPECIFIC INTERMOLECULAR INTERACTIONS ON MESOMORPHIC
AND VOLUME PROPERTIES OF SYSTEMS WITH SMECTIC MESOPHASE TYPE**

¹Ivanovo State University,

39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia.

²Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
31 Leninsky Ave., Moscow, 119991, Russia.

³I. M. Sechenov First Moscow State Medical University (Sechenov University)
2 Bolshaya Pirogovskaya St., b. 4, Moscow, 119435, Russia.

E-mail: syrbye@yandex.ru

The mesomorphic properties of 4-n-heptyloxybenzoic acid – 4-n-heptyloxy-p'-cyanobiphenyl (7-AOBK – 7-AOCB) and 4-n-octyloxybenzoic acid – 4-n-octyloxy-p'-cyanobiphenyl (8-AOBK – 8-AOCB) systems were studied by polarizing thermomicroscopy and differential scanning calorimetry. The volume properties of these systems were investigated by the polythermal dilatometry. A comparative analysis of the temperature and concentration dependences of the volume properties of the systems was carried out. Two subphases with different mesomorphic

and volume properties were found in the nematic phase region. In the nematic subphases of the 4-*n*-heptyloxybenzoic acid – 4-*n*-heptyloxy-*p*'-cyanobiphenyl system, the negative values of thermal expansion coefficients were found for some compositions.

Key words: liquid crystals, hydrogen bond, mesomorphic properties, volume properties, polarizing thermomicroscopy, differential scanning calorimetry, polythermal dilatometry, phase diagram, nematic subphases, smectic phases.

Введение

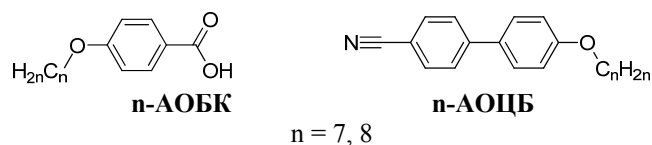
Высокий интерес к области исследования жидкокристаллических соединений обусловлен широким спектром практического применения систем, образованных ими, в таких современных областях науки, как молекулярная электроника, нанотехнология и биомедицина [1–7].

Жидкие кристаллы являются одним из технологических материалов двадцатого века наряду с полупроводниками, композитами, полимерами и радиоактивными элементами.

Жидкокристаллический материал – это смесь термотропных жидких кристаллов и немезогенов с заданными свойствами, который составляет основу для создания разнообразных устройств отображения информации, использования в термографии, спектроскопии, дефектоскопии и т. д. При этом уровень эргономики дисплеев, индикаторов и других устройств зависит, в первую очередь, от молекулярной структуры и связанных с ней анизотропных характеристик, а также от уровня технологии производства данных устройств.

В последние десятилетия значительно возрос интерес исследователей к так называемым «мягким материалам» (наноматериалам второго поколения), для которых характерно наличие упорядоченности, промежуточной между таковой для твердых кристаллов и жидкостей [8–10]. Подобные материалы являются альтернативой твердым наноструктурированным материалам (наноматериалам первого поколения), поскольку для них возможны такие способы самоорганизации, которые невозможно реализовать в твердых материалах. Одним

из способов самоорганизации «мягких материалов», которые с полным основанием можно назвать и «умными материалами», являются специфические межмолекулярные взаимодействия. Среди последних следует упомянуть, прежде всего, водородную связь. С одной стороны, это высокая прочность, селективность, с другой – динамичность. Подобные взаимодействия реализуются в жидкокристаллических карбоновых кислотах и системах на их основе. Поэтому тема данного исследования весьма актуальна. Кроме того, следует отметить, что системы на основе *n*-замещенных карбоновых кислот, обладающих смектическим типом мезофазы, практически не исследованы.



В работе проведено изучение влияния водородной связи на мезоморфные и объемные свойства систем: 4-*n*-гептилоксибензойная кислота (**7-АОБК**) – 4-*n*-гептилокси-4'-цианобифенил (**7-АОЦБ**) и 4-*n*-октилоксибензойная кислота (**8-АОБК**) – 4-*n*-октилокси-4'-цианобифенил (**8-АОЦБ**).

Экспериментальная часть

Исследуемые соединения марки «ч.д.а.» были дополнительно очищены двойной перекристаллизацией из этилового спирта и имели следующие температуры фазовых переходов в режиме нагревания, представленные в таблице 1.

Таблица 1. Температуры фазовых переходов исследуемых соединений (°C)

Table 1. Phase transition temperatures of the studied compounds (°C)

	Cr	S	N ₁	N ₂	I
7-АОБК	•	91,60	•	100,00	•
7-АОЦБ	•	–	–	54,38	•
8-АОБК	•	101,00	•	108,50	•
8-АОЦБ	•	56,00	•	64,50	•

Смеси веществ готовили гравиметрическим методом, гомогенизировали при температуре выше температуры просветления и медленно охлаждали до полной кристаллизации. Исследованные смеси имели следующие концентрации **7-АОБК**, мол. %: 5.33; 15.00; 33.24; 44.94; 66.65; 85.00; 94.67; 80.00; **8-АОБК**, мол. %: 13.92; 20.04; 40.04; 49.97; 60.01; 70.02; 80.01; 90.03.

Мезоморфные свойства системы были изучены методами поляризационной термомикроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследования методом поляризационной термомикроскопии проводились на поляризационном микроскопе «Полам Р-211» с видеокамерой и термостолком, который позволял изменять скорость нагрева от 0,1 до 3,5 °С/мин, работал в широком интервале температур (0–350 °С) и длительное время поддерживал заданную температуру. Градуировку термопары термостолка проводили по веществам с известными температурами плавления. Точность измерения температуры составляла $\pm 0,1^\circ$.

ДСК проводилась на приборе «Q100» фирмы *Intertech Corporation (USA)* в интервале температур 20–200 °С в атмосфере Ar. Масса образцов составляла 3–4 мг. Применялся режим нагревания. Скорость процесса составила 2,5 град/мин. Точность измерения температуры составляла $\pm 0.01^\circ$ С.

Измерение плотности индивидуальных компонентов и смесей на их основе проводили дилатометрическим методом [11] с погрешностью 0,0005 г/см³. На основе данных дилатометрии были рассчитаны значения таких физических параметров, как избыточный молярный объем V^E , свободный молярный объем $V_{св.}$, коэффициенты молекулярной упаковки P .

Обсуждение результатов

Мезоморфные свойства индивидуальных компонентов систем были исследованы методами поляризационной термомикроскопии и ДСК. Следует отметить, что метод ДСК для индивидуаль-

ных компонентов не позволил определить значений температуры фазового перехода смектической фазы в нематическую, а также температуры перехода одной нематической субфазы в другую. Кроме того, с помощью метода ДСК не удалось определить значений температур фазовых переходов из высокотемпературной нематической субфазы в двухфазную область N_2+I , а также интервалов существования области N_1+N_2 . Указанные температуры были определены методами поляризационной термомикроскопии и дилатометрии.

Определенные значения температур фазовых переходов в пределах $\pm 1^\circ$ С совпадают с литературными данными [12–16]. Следует отметить, что все соединения, за исключением **7-АОЦБ**, являются смектогенами.

Подобно другим гомологам ряда *n*-*n*-алкилоксибензойных кислот [7, 17] **7-АОБК** и **8-АОБК** имеют различные текстуры нематических субфаз. Низкотемпературная нематическая субфаза имеет текстуру, напоминающую веерную текстуру смектической фазы. Высокотемпературная нематическая субфаза имеет классическую шпирен-текстуру.

На основе проведенных авторами [18, 19] исследований показано, что причиной смены текстуры является изменение концентрации сиботактических кластеров, поддерживающих локальный смектический порядок в низкотемпературной нематической фазе [18]. Следует отметить, что в исследованных смесях тенденция существования двух нематических субфаз сохраняется, как и в индивидуальных компонентах.

На рисунке 1 изображена диаграмма состояния системы 4-*n*-гептилоксибензойная кислота – 4-*n*-гептилокси-4'-цианобифенил. По типам Розебома изучаемая система соответствует типу III и относится к семейству систем с непрерывными твердым и нематическим растворами [18]. Она образована энантиотропным смектическим ЖК – 4-*n*-гептилоксибензойной кислотой и энантиотропным нематическим ЖК – 4-*n*-гептилокси-4'-цианобифенилом.

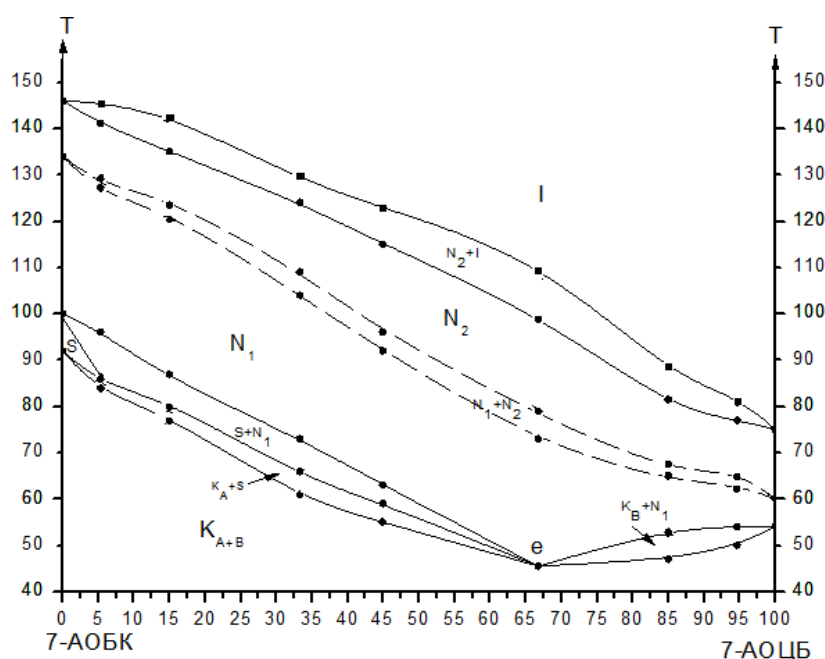


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы **7-АОБК – 7-АОЦБ**, где *S* – смектическая, *I* – изотропная фазы, *N₁* – низкотемпературная нематическая субфаза, *N₂* – высокотемпературная нематическая субфаза, *K_{A+B}* – область непрерывного твердого раствора на основе **7-АОБК** и **7-АОЦБ**

Fig. 1. Phase diagram of the **7-АОБК – 7-АОЦБ** system, where *S* – smectic phase, *I* – isotropic phase, *N₁* – low-temperature nematic subphase, *N₂* – high-temperature nematic subphase, *K_{A+B}* – region of continuous solid solution based on **7-АОБК** and **7-АОЦБ**

Область существования двухфазного равновесия (*N₂*+*I*) в системе составляет 2...4 градуса. Термический анализ показал, что в системе образуется непрерывный нематический раствор. Установлено, что нематический раствор, содержащий 66,67 % мол. **7-АОБК**, образуется по эвтектической реакции $K_A + K_B \rightleftharpoons N_1$ при температуре 45,5 °C. Смектическая фаза существует в узкой области концентраций (до 8 мол. % **7-АОБК**). Ниже линии моновариантного равновесия *K*–*N* на диаграмме

лежит область непрерывного твердого раствора *K_{A+B}*.

Следует отметить, что в точке эвтектики система имеет наибольшее значение интервала существования нематической фазы, который составляет 54,5 °C. У **7-АОБК** эта величина равна 46 °C. Как и в случае индивидуальных соединений, в нематической фазе системы присутствуют две нематических субфазы: *N₁* – низкотемпературная нематическая субфаза, *N₂* – высокотемпературная нематическая субфаза.

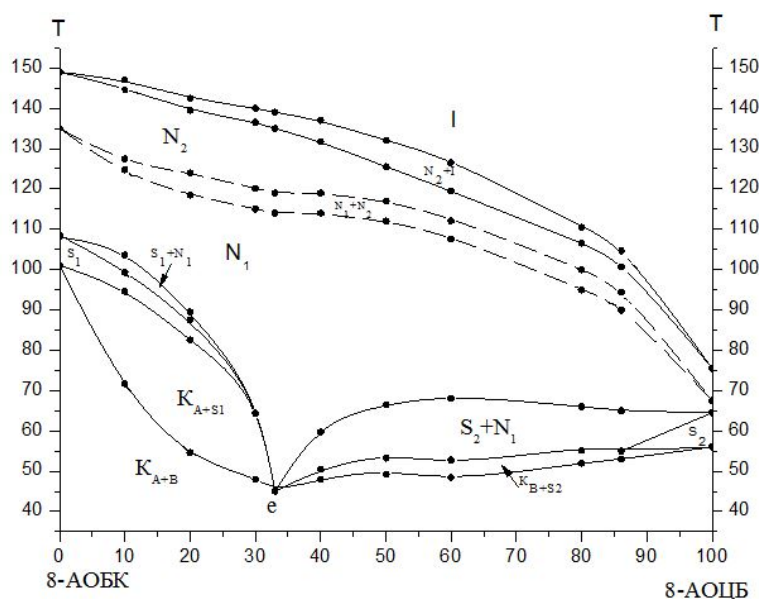


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы **8-АОБК – 8-АОЦБ**, где S_1 – смектическая фаза **8-АОБК**, S_2 – смектическая фаза **8-АОЦБ**, I – изотропная фазы, N_1 – низкотемпературная нематическая субфаза, N_2 – высокотемпературная нематическая субфаза, K_{A+B} – область непрерывного твердого раствора на основе **8-АОБК** и **8-АОЦБ**

Fig. 2. Phase diagram of the **8-AOBK – 8-AOCB** system, where S_1 – smectic phase of **8-AOBK**, S_2 – smectic phase of **8-AOCB**, I – isotropic phase, N_1 – low-temperature nematic subphase, N_2 – high-temperature nematic subphase, K_{A+B} – region of continuous solid solution based on **8-AOBK** and **8-AOCB**

На рисунке 2 изображена диаграмма состояния системы 4-*n*-октилоксибензойная кислота – 4-*n*-октилокси-4'-цианобифенил. По типам Розебома изучаемая система соответствует типу III и относится к семейству систем с непрерывными твердым и нематическим растворами [18]. Она образована двумя энантиотропными смектическими ЖК и имеет более сложную фазовую диаграмму, чем в предыдущем случае.

Область существования двухфазного равновесия (N_2+I) в системе увеличивается от 2...4 до 10...15 °C при добавлении к кислоте свыше 50 мол. % 4-алкилоксизамещенного цианобифенила.

Установлено, что непрерывный нематический раствор, содержащий 30 мол. % 4-*n*-октилоксибензойной кислоты, образуется по эвтектической реакции $K_A + K_B \rightleftharpoons N_1$ при плавлении твердых фаз компонентов при температуре 53,0 °C. В эвтектической точке наблюдается расширение температурного интервала существования нематической фазы с 40 °C у 4-*n*-октилоксибензойной кислоты до 80 °C. Смектические фазы 4-*n*-октилоксибензойной кислоты (S_1) и 4-*n*-октилокси-

4'-цианобифенила (S_2) существуют в узких областях (до 10 мол. % второго компонента).

Следует отметить, что при добавках к кислоте до 30 мол. % 4-*n*-октилокси-4'-цианобифенила плавление твердых фаз компонентов приводит к образованию двухфазной области K_A+N_1 , тогда как дальнейшее увеличение концентрации **8-АОЦБ** ведет к образованию другой смешанной области – K_B+S_2 .

Сравнительный анализ фазовых диаграмм систем **7-АОБК – 7-АОЦБ** и **8-АОБК – 8-АОЦБ** показывает, что эвтектическая точка системы **7-АОБК – 7-АОЦБ** фиксируется при молярном соотношении кислоты и цианобифенила 1:2, а в системе **8-АОБК – 8-АОЦБ** – 2:1. Кроме того, в эвтектической точке первой системы интервал существования нематической фазы расширяется на 8,5 °C, второй на 40 °C по сравнению с индивидуальной кислотой.

Рассмотрев мезоморфные свойства системы, перейдем к рассмотрению ее объемных свойств.

Объемные свойства ЖК, такие как плотность, молярный объем, его изменение при фазо-

вых переходах представляют интерес для исследователей в связи с необходимостью их использования при расчете анизотропных свойств и ориентационной упорядоченности мезогенов. Кроме того, используя данные по плотности, можно сделать некоторые выводы об упорядоченности различных групп в молекуле, плотности упаковки и т. д.

Рассмотрим влияние добавок **n-АОЦБ** на объемные свойства **n-АОБК**. Обе системы представляют интерес с точки зрения наличия в них двух типов межмолекулярных взаимодействий: водородной связи (специфического взаимодействия) и диполь-дипольного (универсального взаимодействия).

Диполь-дипольное взаимодействие в системе может быть реализовано за счет антипараллельной диполь-дипольной ассоциации молекул цианобифенилов. Водородная связь как конкурирующий эффект супрамолекулярной организации по отношению к диполь-дипольной антипараллельной ассоциации может возникнуть как между молекулами **n-АОБК** ($\text{H}\cdots\text{O}$), так и между молекулами **n-АОБК** и **n-АОЦБ** ($\text{H}\cdots\text{N}$) [19].

Как показали наши исследования подобных систем методом ИК-спектроскопии, при смешении алкилоксибензойных кислот и алкилоксизамещенных цианобифенилов не происходит образования

молекулярных комплексов за счет водородного связывания. Димеры кислот не только сохраняются, но и вызывают разрушение антипараллельных ассоциатов цианобифенила.

Рассмотрим, как влияют указанные процессы на объемные свойства исследуемых систем. На рис. 3 приведены зависимости плотности исследуемых систем от состава в нематической (*a*) и изотропной (*b*) фазах соответственно. Анализ рис. 3 показывает, что в обеих нематических субфазах, а также в изотропной фазе плотность **n-АОЦБ** несколько выше плотности **n-АОБК**. Обнаруженный экспериментальный факт можно объяснить тем, что диполь-дипольные ассоциаты цианобифенила, образованные по типу «голова – хвост», имеют более «плотную упаковку» по сравнению с «открытыми» димерами кислоты или ее цепочечными ассоциатами, образующимися в нематических субфазах [20, 21]. Следует отметить также, что гомологи как кислоты, так и цианобифенила, молекулы которых содержат 7 атомов углерода в цепи терминального заместителя, имеют более высокие значения плотности по сравнению с гомологами, имеющими 8 атомов углерода в концевой цепи молекулы как в областях существования нематических субфаз, так и в области существования изотропно-жидкой фазы.

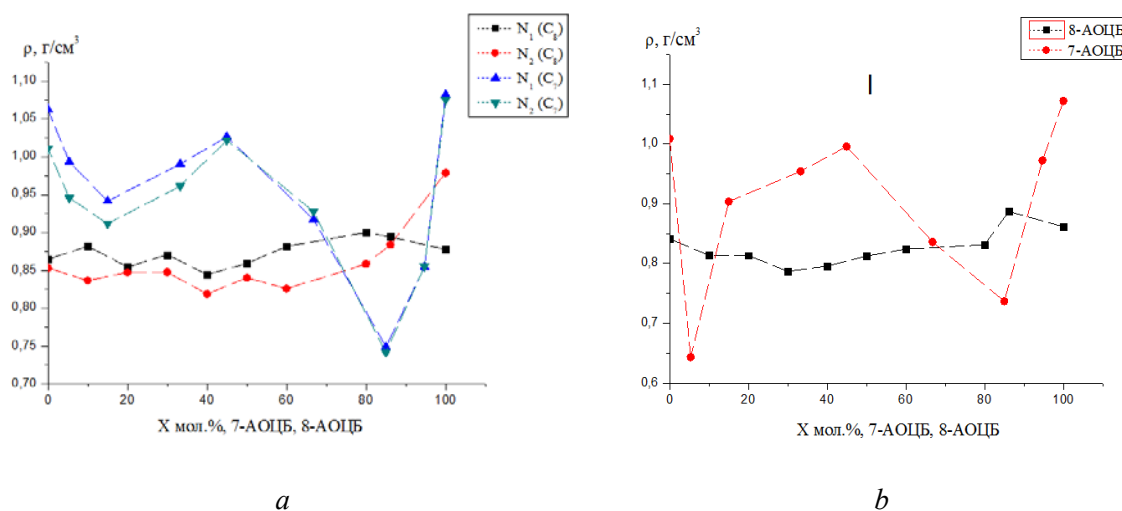


Рис. 3. Зависимости плотности систем **7-АОБК – 7-АОЦБ** и **8-АОБК – 8-АОЦБ** от состава: *a* – в нематических субфазах при приведенной температуре $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$, *b* – в изотропной фазе при приведенной температуре $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 3. Dependences of density of the **7-AOBK – 7-AOCB** and **8-AOBK – 8-AOCB** systems on composition: *a* – in nematic subphases at a reduced temperature of $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, *b* – in the isotropic phase at a reduced temperature of $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$

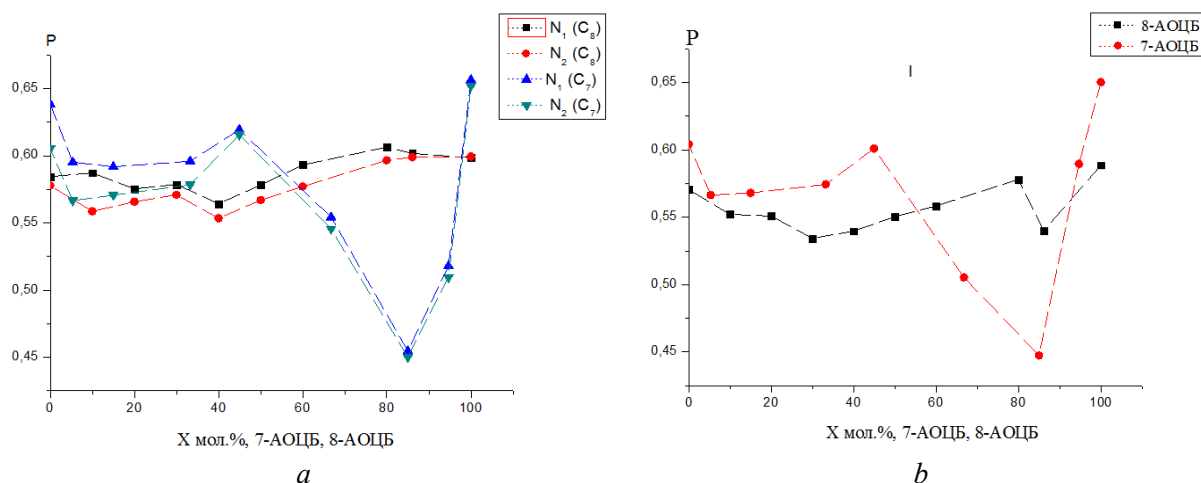


Рис. 4. Зависимости коэффициентов молекулярной упаковки систем 7-АОБК – 7-АОЦБ и 8-АОБК – 8-АОЦБ от состава: a – в нематических субфазах при приведенной температуре $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$, b – в изотропной фазе при приведенной температуре $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 4. Dependences of the molecular packing coefficients of the 7-АОБК – 7-АОЦБ and 8-АОБК – 8-АОЦБ systems on composition: a – in nematic subphases at a reduced temperature of $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$, b – in isotropic phase at a reduced temperature of $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$

Анализ рисунка 4 показывает, что при концентрациях до 50 мол. % **п-АОЦБ** система 7-АОБК – 7-АОЦБ имеет более плотную упаковку по сравнению с системой 8-АОБК – 8-АОЦБ как в обеих нематических субфазах, так и в изотропной фазе. При более высоких концентрациях **п-АОЦБ** наблюдается инверсия зависимостей коэффициентов молекулярной упаковки системы от

ее состава. И только в случае индивидуального компонента, 7-АОЦБ, коэффициент молекулярной упаковки снова увеличивается. Интересно отметить также, что в системе 8-АОБК – 8-АОЦБ не наблюдается значительных изменений плотности и коэффициента молекулярной упаковки от состава во всех исследованных фазах, какие зафиксированы для системы 7-АОБК – 7-АОЦБ.

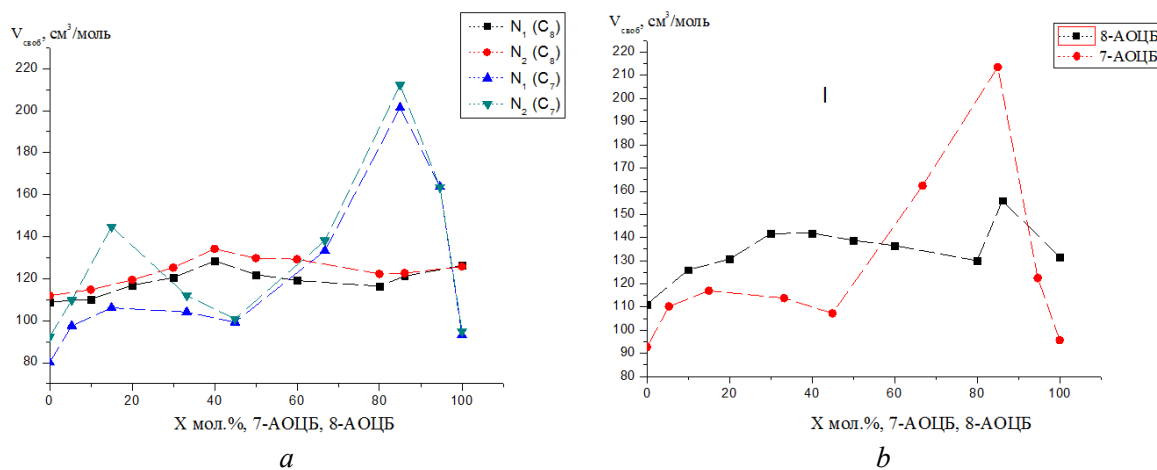


Рис. 5. Зависимости величин свободных молярных объемов системы 7-АОБК – 7-АОЦБ и 8-АОБК – 8-АОЦБ от состава: a – в нематических субфазах при приведенной температуре $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$, b – в изотропной фазе при приведенной температуре $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 5. Dependences of free molar volumes of the 7-АОБК – 7-АОЦБ and 8-АОБК – 8-АОЦБ systems on composition: a – in nematic subphases at a reduced temperature of $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$, b – in isotropic phase at a reduced temperature of $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$

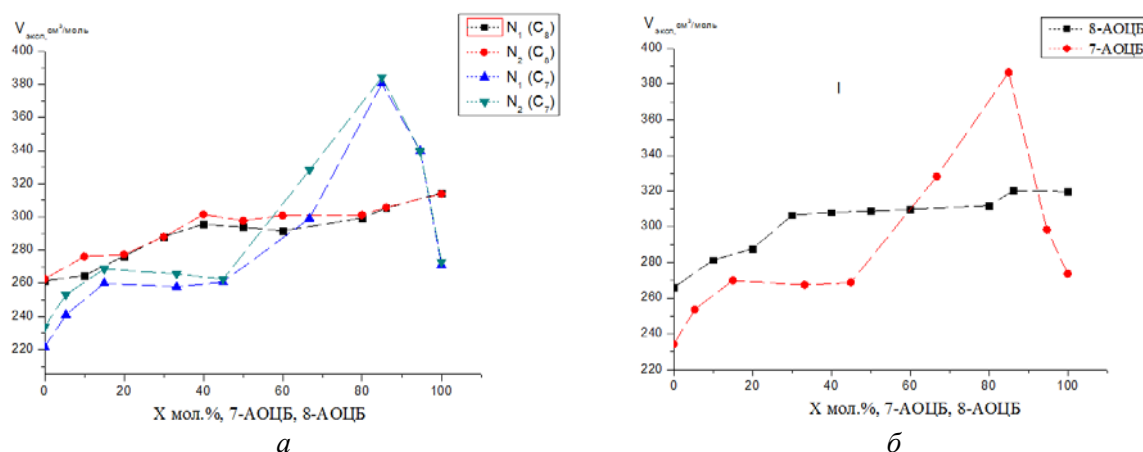


Рис. 6. Зависимости величин экспериментальных молярных объемов системы 7-АОБК – 7-АОЦБ и 8-АОБК – 8-АОЦБ от состава: *a* – в нематических субфазах при приведенной температуре – 4 °С, *b* – в изотропной фазе при приведенной температуре +10 °С

Fig. 6. Dependences of the experimental molar volumes of the 7-AOBK – 7-AOCB and 8-AOBK – 8-AOCB systems on composition: *a* – in nematic subphases at a reduced temperature of – 4 °С, *b* – in isotropic phase at a reduced temperature of + 10 °С

С экспериментальными данными по плотности систем (рис. 3) и их коэффициентам молекулярной упаковки (рис. 4) коррелируют величины свободных молярных объемов (рис. 5), вычисленные с использованием величин экспериментальных молярных объемов (рис. 6). Смеси, имеющие большие значения плотности и коэффициента молекулярной упаковки, имеют меньшие значения свободных молярных объемов. Следует отметить, что самые высокие значения свободного молярно-

го объема, а следовательно, и самую «рыхлую» упаковку молекул как в нематических субфазах, так и в изотропно-жидкой фазе имеет система 7-АОБК – 7-АОЦБ при концентрации 15 мол. % 4-*n*-гептилоксибензойной кислоты.

Важную информацию об изменении характера межмолекулярных взаимодействий между компонентами системы дают отклонения изотерм концентрационной зависимости экспериментального молярного объема от идеального поведения (рис. 7).

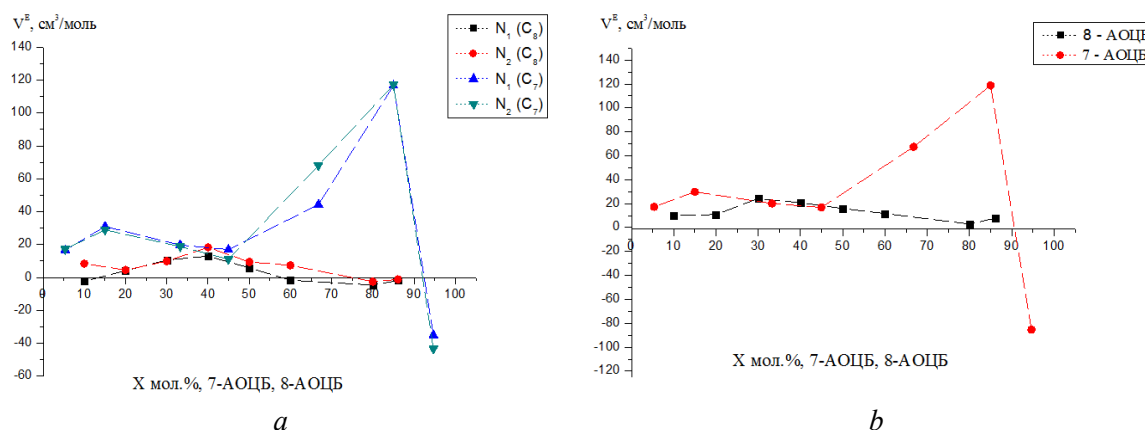


Рис. 7. Зависимости величин избыточных молярных объемов (V^E) систем 7-АОБК – 7-АОЦБ и 8-АОБК – 8-АОЦБ от состава: *a* – в нематических субфазах при приведенной температуре – 4 °С, *b* – в изотропной фазе при приведенной температуре +10 °С

Fig. 7. Dependences of excess molar volumes (V^E) of the 7-AOBK – 7-AOCB and 8-AOBK – 8-AOCB systems on composition: *a* – in nematic subphases at a reduced temperature of – 4 °С, *b* – in isotropic phase at a reduced temperature + 10 °С

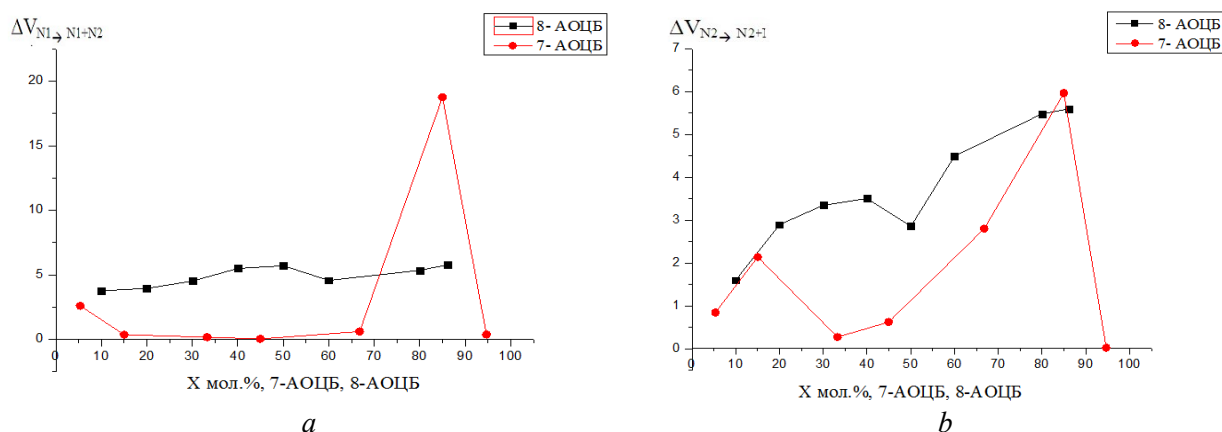


Рис. 8. Зависимости относительных величин скачков молярных объемов систем **7-АОБК – 7-АОЦБ** и **8-АОБК – 8-АОЦБ** от состава при температурах перехода: *a* – из низкотемпературной нематической субфазы в двухфазную область сосуществования низко- и высокотемпературных нематических субфаз, *b* – из высокотемпературной нематической субфазы в двухфазную область сосуществования высокотемпературной нематической субфазы и изотропной фазы

Fig. 8. Dependences of the molar volume leaps relative values for the **7-AOBK – 7-AOCB** and **8-AOBK – 8-AOCB** systems on composition at transition temperatures of:
a – from the low-temperature nematic subphases into the two-phase region of the coexistence of low- and high-temperature nematic subphases, *b* – from the high-temperature nematic subphase into the two-phase region of the coexistence of high-temperature nematic subphase and isotropic phase

Анализ рисунка 7 показывает, что система **8-АОБК – 8-АОЦБ** в отличие от системы **7-АОБК – 7-АОЦБ** имеет небольшие отклонения от идеальности в области всех исследованных составов (до $10 \text{ см}^3/\text{моль}$ в нематических субфазах и до $20 \text{ см}^3/\text{моль}$ в изотропно-жидкой фазе). В системе **7-АОБК – 7-АОЦБ** увеличение положительных отклонений от идеальности и в нематических субфазах, и в изотропной фазе наблюдается при концентрациях **7-АОЦБ** свыше 45 мол. %. Интересно отметить, что при добавлении к **7-АОЦБ** 5 мол. % **7-АОБК** изотермы концентрационной зависимости экспериментального молярного объема в обеих фазах имеют отрицательное отклонение от идеальности. Обнаруженный экспериментальный факт можно объяснить наиболее стерически выгодной упаковкой структурных единиц системы при указанных концентрациях.

Потеря анизотропной системой ориентационной упорядоченности при фазовом переходе характеризуется величиной скачка молярного объе-

ма. Поэтому он косвенно характеризует величину параметра порядка жидкого кристалла. В связи с этим были проанализированы относительные величины скачков молярных объемов при фазовых переходах системы из низкотемпературной нематической субфазы в область сосуществования нематических субфаз и из высокотемпературной нематической субфазы в двухфазную область сосуществования высокотемпературной нематической субфазы и изотропной фазы.

Из рисунка 9 следует, что при обоих рассматриваемых переходах наибольшие структурные изменения претерпевает система **8-АОБК – 8-АОЦБ**, за исключением состава 15 мол. % кислоты и 85 мол. % цианобифенила. При указанном содержании компонентов относительная величина скачка молярного объема системы **7-АОБК – 7-АОЦБ** при фазовом переходе из низкотемпературной нематической субфазы в область сосуществования нематических субфаз составила 18 %, тогда как при остальных составах – 1–2 %.

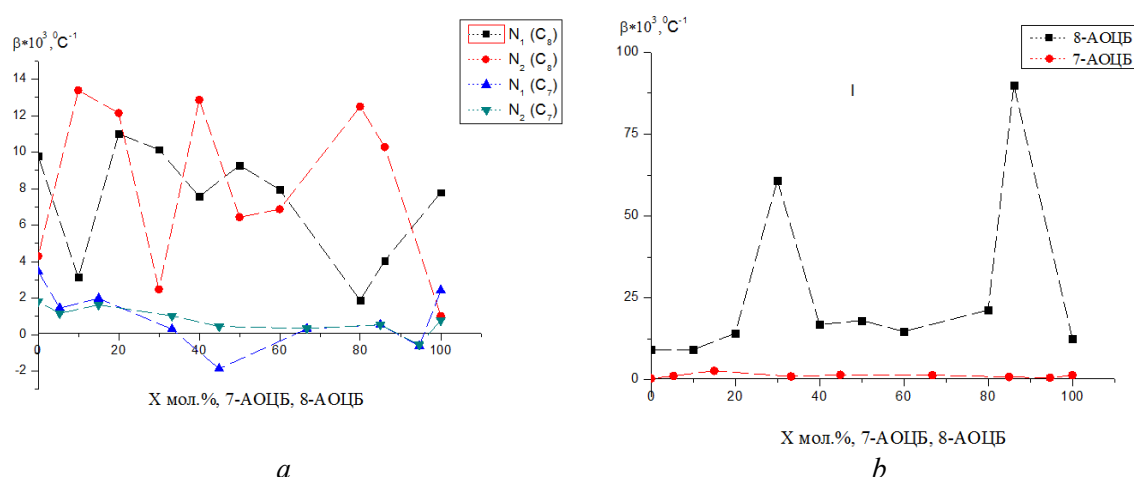


Рис. 9. Зависимости величин коэффициентов термического расширения систем **7-АОБК – 7-АОЦБ** и **8-АОБК – 8-АОЦБ** от состава: *a* – в нематических субфазах при приведенной температуре -4°C , *b* – в изотропной фазе при приведенной температуре $+10^\circ\text{C}$

Fig. 9. Dependences of the thermal expansion coefficients of the **7-AOBK – 7-AOCB** and **8-AOBK – 8-AOCB** systems on composition: *a* – in nematic subphases at a reduced temperature of -4°C , *b* – in isotropic phase at a reduced temperature of $+10^\circ\text{C}$

В заключение рассмотрения объемных свойств исследуемых систем остановимся на анализе коэффициентов термического расширения. Анализ рис. 9 показывает, что более высокие значения коэффициента термического расширения как в областях существования нематических субфаз, так и в области существования изотропной фазы наблюдаются для системы **8-АОБК – 8-АОЦБ**. Причем амплитуда изменений указанных значений по-разному колеблется в различных фазах в зависимости от состава системы. В системе **7-АОБК – 7-АОЦБ** варьирование состава незначительно влияет на изменение величин коэффициентов термического расширения в областях существования нематической и изотропножидкой фаз.

Представляет интерес анализ концентрационных зависимостей коэффициента термического расширения системы **7-АОБК – 7-АОЦБ** от состава. В области существования изотропной фазы во всем диапазоне концентраций его значения близки к нулю. Подобное явление наблюдается и в нематических субфазах в диапазоне концентраций **7-АОЦБ** от 35 до 95 мол. %. Обращает на себя внимание и достаточно редко встречающееся для коэффициента термического расширения явление. При концентрациях 45 и 95 мол. % **7-АОЦБ** в не-

матической субфазе 1 и концентрации 95 мол. % в нематической субфазе 2 коэффициент термического расширения системы **7-АОБК – 7-АОЦБ** принимает отрицательные значения.

Отрицательное тепловое расширение – уменьшение линейных размеров и, соответственно, объема тела при увеличении температуры. За последние 20 лет был достигнут большой прогресс в исследовании материалов с отрицательным коэффициентом теплового расширения, их также часто называют тепловыми компенсаторами [22]. Интерес к материалам, обладающим указанным свойством, а также к материалам, имеющим нулевой (или близкий к нулю) коэффициент теплового расширения, связан с огромным количеством возможных приложений контроля и регулировки теплового расширения. Контроль над тепловым расширением особенно важен в таких областях, как машиностроение, наноразмерная электроника, создание и эксплуатация высокоточного оптического оборудования, теплоэлектрических устройств, топливных ячеек следующего поколения и т. д. Среди известных материалов с отрицательным коэффициентом теплового расширения в широком диапазоне температур (10–1100 K) авторы работы [23] указывают трифторид скандия (ScF_3).

Заключение

Таким образом, в работе проведен сравнительный анализ фазовых диаграмм систем **7-АОБК – 7-АОЦБ** и **8-АОБК – 8-АОЦБ**. Дилатометрическим методом изучены объемные свойства указанных систем.

На основе полученных экспериментальных данных по температурным зависимостям плотности рассчитаны величины экспериментального, свободного и избыточного молярных объемов, скачков экспериментальных молярных объемов при фазовых переходах, коэффициентов молекулярной упаковки и термического расширения.

Установлено, что при концентрациях до 50 мол. % **п-АОЦБ** система **7-АОБК – 7-АОЦБ** имеет более плотную упаковку по сравнению с системой **8-АОБК – 8-АОЦБ** как в обеих нематических субфазах, так и в изотропной фазе.

Показано, что система **7-АОБК – 7-АОЦБ** при концентрации 15 мол. % 4-*н*-гептилоксибензойной кислоты имеет наименее плотную молекулярную упаковку, наибольшие отклонения изотерм концентрационной зависимости экспериментального молярного объема от идеального поведения как в нематических субфазах, так и в изотропно-жидкой фазе.

Определено, что при фазовых переходах из низкотемпературной нематической субфазы в область сосуществования нематических субфаз и из высокотемпературной нематической субфазы в двухфазную область сосуществования высокотемпературной нематической субфазы и изотропной фазы структурные изменения в системе **8-АОБК – 8-АОЦБ** больше, чем в системе **7-АОБК – 7-АОЦБ**, за исключением состава 15 мол. % **п-АОБК** и 85 мол. % **п-АОЦБ**.

Установлено, что при концентрациях 45 и 95 мол. % **7-АОЦБ** в низкотемпературной нематической субфазе и концентрации 95 мол. % в высокотемпературной нематической субфазе коэффициент термического расширения системы **7-АОБК – 7-АОЦБ** принимает отрицательные значения.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Министерства образования и науки РФ (Проект 4.7121.2017/БЧ «Прогнозирование процессов самосборки анизотропных молекул в мезогенные *H*-комплексы: теоретические и экспериментальные исследования») и РФФИ (Проект 18-43-370027 *p_a* «Получение и

исследование физико-механических свойств новых функциональных наноструктурированных материалов для трибосистем на основе мезогенных молекулярных комплексов»).

Список литературы / References

1. Nealon G.L., Greget R., Dominguez C., Nagy Z.T., Guillon D., Gallani J.-L., Donnio B. Liquid-crystalline nanoparticles: Hybrid design and mesophase structures. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2012, **8**, 349–370. DOI: 10.3762/bjoc.8.39.
2. Vallamkondu J., Corgiat E.B., Buchaiah G., Kandimala R., Reddy P.H. Liquid Crystals: A Novel Approach for Cancer Detection and Treatment. *Cancers (Basel)*, 2018, **10** (11), 462. DOI: 10.3390/cancers10110462.
3. Nanomaterials in Liquid Crystals / ed. Ingo Dierking. Basel: MDPI – Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2018, 160 p. DOI: 10.3390/books978-3-03897-116-0.
4. Petty M.C., Nagase T., Suzuki H., Naito H. Molecular Electronics. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials / by eds. S. Kasap, P. Capper. Cham: Springer Handbooks. Springer, 2017, Ch. 51, 1257–1280. DOI: 10.1007/978-3-319-48933-9_51.
5. Gupta R.K., Sudhakar A.A. Perylene-Based Liquid Crystals as Materials for Organic Electronics Applications. *Langmuir*, 2019, **35** (7), 2455–2479. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b01081.
6. Vollbrecht J., Oechsle P., Stepen A., Hoffmann F., Paradies J., Meyers Th., Hilleringmann U., Schmidtke J., Kitzerow H. Liquid crystalline dithienothiophene derivatives for organic electronics. *Organic Electronics*, 2018, **61**, 266–275. DOI: 10.1016/j.orgel.2018.06.002.
7. Блинов Л. М. Жидкие кристаллы: структура и свойства. М. : Книжный дом «Либроком», 2013. 480 с. [Blinov L.M. Liquid Crystals: Structure and Properties. M. : Book House «Librocom», 2013, 480 p. (in Russ.)].
8. Bukusoglu E., Bedolla Pantoja M., Mushenheim P.C., Wang X., Abbott N.L. Design of Responsive and Active (Soft) Materials Using Liquid Crystals. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 2016, **7**, 163–196. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-061114-123323.
9. Kim Young-Ki, Noh J.H., Nayani K., Abbott N.L. Soft matter from liquid crystals. *Soft Matter*, 2019, **15**, 6913–6929. DOI: 10.1039/C9SM01424A.
10. Khokhlov A.R., Emelyanenko A.V. Nanostructured liquid crystal systems and applications. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2018, **9**, 2644–2645. DOI: 10.3762/bjnano.9.245.
11. Bahadur B. Handbook of Liquid Crystals. John Wiley & Sons Inc., 1998. 231 p.
12. Demus D., Demus H., Zashke H. Flüssige kristalle in tabellen. I. Leipzig: VEB, Deut. Verlag, 1974, 356 p.

13. Demus D., Zashke H. Flüssige kristalle in tabellen. II. Leipzig: VEB, Deut. Verlag, 1984, 468 p.
14. Fonseca J.M.S., Santos L.M.N.B.F., Monte M.J.S. Thermodynamic Study of 4-*n*-Alkyloxybenzoic Acids. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, **55**, 2238–2245. DOI: 10.1021/jc900776y.
15. Acree W.E., Chickos J.S. Phase Change Enthalpies and Entropies of Liquid Crystals. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2006, **35** (3), 1051–1330. DOI: 10.1063/1.1901689.
16. Cusmin P., Salud J., López D.O., Diez-Berart S., de la Fuente M.R., Pérez-Jubindo M.A., Veglio N. Overall analysis of first – order phase transitions in some alkyloxycyanobiphenyl liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 2008, **35** (6), 695–703. DOI: 10.1080/02678290802120273.
17. Demus D., Richter L. Textures of liquid crystals. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1980, 210 p.
18. Молочко В. А., Пестов С. М. Фазовые равновесия и термодинамика систем с жидкими кристаллами. М. : ИПЦ МИТХТ, 2003. 242 с. [Molochko V.A., Pestov S.M. Phase equilibrium and thermodynamics of systems with liquid crystals. M. : IPC MITCHT, 2003, 242 p. (in Russ.)].
19. Гиричева Н. И., Федоров М. С., Шpileвая К. Е., Сырбу С. А., Дицина О. Ю. Характеристики водородной связи и строение *n*-комплексов *n*-пропилоксибензойной кислоты и *n*-пропилокси-*n*'-цианобифенила // *Журн. структ. химии*. 2017. Т. 58, № 1. С. 15–22. [Giricheva N.I., Fedorov M.S., Shpilevaya K.E., Syrbu S.A., Ditsina O.Yu. Characteristics of the hydrogen bond and the structure of H-complexes of *p*-*n*-propyloxybenzoic acid and *p*-*n*-propyloxy-*p*'-cyanobiphenyl. *J. Struct. Chem.*, 2017, **58** (1), 9–16. DOI: 10.1134/S0022476617010024].
20. Носикова Л. А. Фазовые равновесия в системах, содержащих мезоморфные кислоты : дисс. ... канд. хим. наук. М., 2007. 190 с. [Nosikova L.A. Phase equilibrium in systems, containing mesomorphic acids. PhD thesis (Chem.). Moscow, 2007, 190 p. (in Russ.)].
21. Гребенкин М. Ф., Иващенко А. В. Жидкокристаллические материалы. М. : Химия, 1989. 288 с. [Gribenkin M.F., Ivaschenko A.V. Liquid crystalline materials. M. : Chemistry, 1989, 288 p. (in Russ.)].
22. Azuma M., Chen W., Seki H., Czapski M., Smirnova O., Oka K., Mizumaki M., Watanuki T., Ishimatsu N., Kawamura N., Ishiwata S., Tucker M.G., Shimakawa Y., Attfield J.P. Colossal negative thermal expansion in BiNiO₃ induced by intermetallic charge transfer. *Nature Commun.*, 2011, **2**, 347 (5 p). DOI: 10.1038/ncomms1361.
23. Li C.W., Tang X., Muñoz J.A., Keith J.B., Tracy S.J., Abernathy D.L., Fultz B. Structural relationship between negative thermal expansion and quartic anharmonicity of cubic ScF₃. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **107** (19), 195504-1–195504-5. DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.195504.

Поступила в редакцию 18.10.2019 г.
Received 18 October 2019